

P A T E N T COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FITZNER, Uwe
Fitzner & Münch
Lintorfer Strasse 10
40878 Ratingen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 13 July 2001 (13.07.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BASF/NAE 1036	
International application No. PCT/EP00/09627	International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT Kaiserwerther Strasse 74 40878 Ratingen Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 02102 42370	
	Facsimile No. 02102 46851	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address FITZNER, Uwe Fitzner & Münch Lintorfer Strasse 10 40878 Ratingen Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. 02102 42370	
	Facsimile No. 02102 46851	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer N. Wagner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 July 2001 (18.07.01)	
International application No. PCT/EP00/09627	Applicant's or agent's file reference BASF/NAE 1036
International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (day/month/year) 02 October 1999 (02.10.99)
Applicant BRUCHMANN, Bernd et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 26 April 2001 (26.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio Borton Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE 1036	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 09627	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 14254 A (DSM) 25 March 1999 (1999-03-25) page 3, line 14 -page 7, line 5 page 17, line 20 -page 18, line 5; claims 1,4-8	1-9,11
A	EP 0 924 234 A (MORTON INTERNATIONAL) 23 June 1999 (1999-06-23) page 2, line 22 -page 5, line 47; claim 3	1
A	GB 2 290 793 A (CRAY VALLEY) 10 January 1996 (1996-01-10) page 2, line 13 -page 6, line 9; claims 1,2	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A



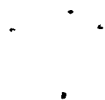
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09627

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 410 242 A (BAYER) 30 January 1991 (1991-01-30) cited in the application page 2, line 18 -page 3, line 14; claim 1; examples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9914254 A	25-03-1999	NL 1007052 C	18-03-1999
		AU 2247199 A	05-04-1999
		CN 1270605 T	18-10-2000
		EP 1023353 A	02-08-2000
		NO 20001380 A	05-05-2000
EP 924234 A	23-06-1999	US 6028212 A	22-02-2000
		NO 985871 A	17-06-1999
GB 2290793 A	10-01-1996	AT 170882 T	15-09-1998
		DE 69504696 D	15-10-1998
		DE 69504696 T	29-04-1999
		DK 783534 T	07-06-1999
		WO 9535332 A	28-12-1995
		EP 0783534 A	16-07-1997
		ES 2122644 T	16-12-1998
		JP 10501837 T	17-02-1998
EP 410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A	31-01-1991
		CA 2020693 A	27-01-1991
		DE 59002375 D	23-09-1993
		ES 2058696 T	01-11-1994
		JP 2888942 B	10-05-1999
		JP 3059019 A	14-03-1991
		US 5068305 A	26-11-1991



PC 00/09627

IPK 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73

IPK 7 C08G C09D

WPI Data, EPO-Internal

Bourgonje, A



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PO 00/09627

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 410 242 A (BAYER)</p> <p>30. Januar 1991 (1991-01-30)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 14;</p> <p>Anspruch 1; Beispiele</p> <p>-----</p>	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PO 00/09627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9914254 A	25-03-1999	NL 1007052 C AU 2247199 A CN 1270605 T EP 1023353 A NO 20001380 A	18-03-1999 05-04-1999 18-10-2000 02-08-2000 05-05-2000
EP 924234 A	23-06-1999	US 6028212 A NO 985871 A	22-02-2000 17-06-1999
GB 2290793 A	10-01-1996	AT 170882 T DE 69504696 D DE 69504696 T DK 783534 T WO 9535332 A EP 0783534 A ES 2122644 T JP 10501837 T	15-09-1998 15-10-1998 29-04-1999 07-06-1999 28-12-1995 16-07-1997 16-12-1998 17-02-1998
EP 410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A CA 2020693 A DE 59002375 D ES 2058696 T JP 2888942 B JP 3059019 A US 5068305 A	31-01-1991 27-01-1991 23-09-1993 01-11-1994 10-05-1999 14-03-1991 26-11-1991



VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 05 DEC 2001

V/IPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE1036	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09627	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/67		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K Tel. Nr. +49 89 2399 8419 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-28 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-22 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09627

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	10,12-15
	Nein: Ansprüche	1-9,11,16-22
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-22
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



.

.

zu Punkt V:

Die WO 99 14254 A (D1) offenbart im Experiment 3 die Herstellung eines Vernetzungsmittels aus einem Prepolyester aus Ethylenglycol und Dodecandicarbonsäure (Komponente B von Anspruch 1 der Anmeldung), Hexamethylen-diisocyanat (Komponente A) und Hydroxybutylvinylether (Komponente C). Das kristalline Produkt hat einen Schmelzpunkt von 80°C. Das Vernetzungsmittel wird für Pulverbeschichtungen verwendet (Ansprüche 9 bis 14 von D1).

Die Offenbarung von D1 ist damit neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1-9, 11, 16-22. Der Gegenstand der nicht direkt durch D1 neuheitsschädlich getroffenen abhängigen Ansprüche beruht gegenüber der Offenbarung von D1 auf keiner erkennbaren erfinderischen Tätigkeit.

zu Punkt VIII:

Der Begriff "sehr enges Schmelzintervall" in Anspruch 1 ist relativ und unzureichend definiert und genügt nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT.



10/088530
Translation
5020

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BASF/NAE 1036	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09627	International filing date (<i>day/month/year</i>) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 02 October 1999 (02.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/67		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 April 2001 (26.04.01)	Date of completion of this report 03 December 2001 (03.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09627

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-28, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-22, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



.

.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09627

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	10, 12-15	YES
	Claims	1-9, 11, 16-22	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-22	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

WO-A-99/14254 (D1) discloses, in Experiment 3, the production of a cross-linking agent from a prepolyester on the basis of ethylene glycol and dodecane dicarboxylic acid (component B in Claim 1 of the application), hexamethylene diisocyanate (component A) and hydroxy-butyl vinyl ether (component C). The melting point of the crystalline product is 80°C. The cross-linking agent is used for powder coatings (D1, Claims 9 to 14).

Therefore the disclosure in D1 is prejudicial to the novelty of the subject matter of Claims 1-9, 11, and 16-22. Consequently, the subject matter of the dependent claims that are not directly affected by D1 in a manner prejudicial to their novelty does not involve any identifiable inventive step with respect to the disclosure of D1.



.

.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09627

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The term "very small melting interval" in Claim 1 is relative, insufficiently defined, and does not meet the requirements of PCT Article 6.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/25306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/67,
C09D 175/16, C08G 18/73

(DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hütten-
wingert 6, 67157 Wachenheim (DE). PAULUS, Wolfgang
[DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE). BLUM,
Rainer [DE/DE]; Rüdigerstr. 64, 67069 Ludwigshafen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09627

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000)

(74) Anwalt: FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT; Kaiserw-
erther Strasse 74, 40878 Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 522.9 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN,
Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZABLE SOLID ALIPHATIC POLYURETHANES WHICH CONTAIN OLEFINICALLY UNSATU-
RATED DOUBLE BONDS AND WHICH ARE BASED ON LINEAR DIISOCYANATES, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLEFINISCH UNGESÄTTIGTE DOPPELBINDUNGEN ENTHALTENDE FESTE
ALIPHATISCHE POLYURETHANE AUF DER BASIS LINEARER DIISOCYANATE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polymerizable solid aliphatic polyurethane which contains olefinically unsaturated double
bonds and which has a very narrow melting range at temperatures between 40 and 200 °C. The inventive polyurethane can be pro-
duced from: A) at least one linear aliphatic diisocyanate; B) at least one aliphatic compound with at least two isocyanate-reactive
functional groups and/or water, and; C) at least one olefinically unsaturated compound with an isocyanate-reactive functional group.
The invention also relates to the use of the inventive polyurethane as a coating powder or for producing coating powders.

(57) Zusammenfassung: Polymerisierbares olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltendes festes aliphatisches Polyurethan
mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200 °C, herstellbar aus A) mindestens einem linearen alipha-
tischen Diisocyanat, B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen
und/oder Wasser und C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe,
sowie seine Verwendung als Pulverlack oder zur Herstellung von Pulverlacken.

WO 01/25306 A1



Polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethane auf der Basis linearer Diisocyanate und ihre Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethane auf der Basis linearer Diisocyanate. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen aliphatischen Polyurethane als neue Pulverlacke oder zur Herstellung von neuen Pulverlacken. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende
- 10 Erfindung die Verwendung der neuen Pulverlacke zur Herstellung von Beschichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-24 36 186 ist ein Polyurethan bekannt, das aus Toluylendiisocyanat, einem aromatischen, nicht linearen Diisocyanat, 2-

15 Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 hergestellt wird. Das Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es kann als solches als ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Pulverlack verwendet werden. Bedingt durch

20 seinen Gehalt an aromatischen Strukturen sind die hieraus hergestellten Beschichtungen nicht witterungsstabil, sondern neigen unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane

25 bekannt, die (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an $=C=C=$ (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan,

30 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser

Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatotoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate verwendet. Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität >2 zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in Einkomponenten-Pulverlacken nur bedingt verwendbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste Polyurethane zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern im Temperaturbereich von 40 bis 200°C ein sehr enges Schmelzintervall besitzen und als Pulverlacke oder zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden können, die witterungsstabile und nicht vergilbende Beschichtungen liefern.

Demgemäß wurde das neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethan mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200°C gefunden, das aus

- A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat,
- B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und/oder Wasser und
- C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe

herstellbar ist.

Im folgenden wird das neue polymerisierbare olefinisch ungesättigte
5 Doppelbindungen enthaltende feste aliphatische Polyurethan als
„erfindungsgemäßes Polyurethan“ bezeichnet.

Außerdem wurde der neue thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare
Pulverlack gefunden, der mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan enthält
10 oder hieraus besteht und der im folgenden als „erfindungsgemäßer Pulverlack“
bezeichnet wird.

Des weiteren wurden neue Beschichtungen für grundierte oder ungrundierte
Substrate gefunden, die aus dem erfindungsgemäßen Pulverlack hergestellt
15 werden und die im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen“ bezeichnet
werden.

Nicht zuletzt wurden grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, die
mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung aufweisen und im folgenden als
20 „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden
Beschreibung hervor.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung
zugrunde liegt, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyurethane gelöst werden
konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane sehr
enge Schmelzintervalle oder sogar scharfe Schmelzpunkte aufweisen und daher
30 für die Herstellung von Pulverlacken besonders gut geeignet sind. Des weiteren
überraschte, daß die erfindungsgemäßen Pulverlacke in einfacher Weise

hergestellt, appliziert und gehärtet werden können und daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen nicht nur witterungsstabil und vergilbungsfrei sind, sondern auch einen hervorragenden Verlauf und hervorragende optische Eigenschaften aufweisen.

5

Das erfindungsgemäße Polyurethan weist in dem Temperaturbereich von 40 bis 200°C, insbesondere 60 bis 185°C ein sehr enge Schmelzintervall auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Schmelzintervall ein Temperaturbereich zu verstehen, bei dessen niedrigster Temperatur das
10 erfindungsgemäße Polyurethan zu schmelzen beginnt und bei dessen höchster Temperatur das erfindungsgemäße Polyurethan ganz geschmolzen ist. Vorzugsweise hat dieses Schmelzintervall eine Breite von 0,5 bis 10°C, insbesondere 1 bis 6°C. Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Polyurethane weisen einen scharfen Schmelzpunkt auf, der in dem vorstehend angegebenen
15 Temperaturbereich liegt.

Das erfindungsgemäße Polyurethan enthält terminale und/oder laterale olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. Hierbei sind terminale olefinisch ungesättigte Doppelbindungen von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

20

Die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können in den unterschiedlichsten organischen Gruppen vorliegen. Wesentlich ist, daß die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen so reaktiv sind, daß sie polymerisierbar sind. Beispiele geeigneter organischer Gruppen, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen
25 enthalten, sind (Meth)acrylat-, Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen. Von diesen bieten die Acrylatgruppen besondere Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

30 Das erfindungsgemäße Polyurethan ist herstellbar aus mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat A). Gut geeignete erfindungsgemäß zu verwendende

lineare aliphatische Diisocyanate A) weisen eine unverzweigte lineare Kohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Ring mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte
5 lineare Kohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens einen cycloaliphatischen Ring mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, auf. Hierbei befindet sich an jedem Ende der Kohlenstoffkette oder an den beiden Kohlenstoffatomen des cycloaliphatischen Rings, die in Parastellung einander gegenüberstehen, eine Isocyanatgruppe.

10

Beispiele geeigneter unverzweigter linearer Kohlenstoffketten leiten sich ab von den Alkanen Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan und Eicosan, insbesondere Butan, Hexan, Octan, Decan,
15 Dodecan und Tetradecan.

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Ringe leiten sich ab von den Cycloalkanen Cyclobutan, Cyclohexan und Cyclooctan, insbesondere Cyclohexan.

20 Beispiele geeigneter unverzweigter linearer Kohlenstoffketten, die mindestens einen geradzahligen cycloaliphatischen Ring enthalten, leiten sich ab von den alkylsubstituierten Cycloalkanen 1,3-Dimethylcyclobutan, 1,4-Dimethylcyclohexan, 1-Methyl-4-ethylcyclohexan, 1,4-Diethylcyclohexan, 1,4-Dipropylcyclohexan, 1-Ethyl-4-propylcyclohexan, 1,4-Di-n-butylcyclohexan, 1,5-
25 Dimethylcyclooctan und 1,5-Diethylcyclooctan, insbesondere 1,4-Dimethylcyclohexan.

Beispiele besonders gut geeigneter Diisocyanate A) sind Tetramethylendiisocyanat-(1,4), Hexamethylendiisocyanat-(1,6), Octan-1,8-diyl-
30 diisocyanat, Decan-1,10-diyl-diisocyanat, Dodecan-1,12-diyl-diisocyanat,

Tetradecan-1,14-diyl-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diyl-diisocyanat oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan.

Weitere Beispiele besonders gut geeigneter Diisocyanate A) sind lineare
5 oligomere oder polymere Diisocyanate A), die erhältlich sind durch die
Umsetzung mindestens eines der vorstehend beschriebenen monomeren
Diisocyanate A) mit mindestens einer der nachstehend beschriebenen, mindestens
zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung B).
Hierbei werden die molaren Verhältnisse bekanntermaßen derart gewählt, daß mit
10 Isocyanatgruppen terminierte Urethanpräpolymere resultieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter oligomeren Diisocyanaten
A) Urethanpräpolymere verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende
Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden
15 Erfindung werden unter polymeren Diisocyanaten A) Urethanpräpolymere
verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem
Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon
Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,
»Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

20

Das weitere wesentliche Ausgangsprodukt für die Herstellung der
erfindungsgemäßen Polyurethane ist mindestens eine aliphatische Verbindung B)
mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen.

25 Anstelle dieser Verbindung B) oder zusätzlich zu diesen kann auch Wasser
verwendet werden, welches bekanntermaßen mit zwei Isocyanatgruppen unter
Abspaltung von Kohlendioxid zu einer Harnstoffgruppe reagiert.

Die Verbindung B) ist linear oder verzweigt.

30

Die aliphatische Verbindung B) enthält zwei, drei oder vier isocyanatreaktive funktionelle Gruppen. In ganz speziellen Fällen können auch mehr als vier, beispielsweise fünf oder sechs isocyanatreaktive funktionelle Gruppen angewandt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil zwei oder drei, insbesondere aber
5 zwei, dieser funktionellen Gruppen anzuwenden.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Aminogruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen. Die Verbindung B) enthält hierbei entweder Aminogruppen, Thiolgruppen oder Hydroxylgruppen oder
10 Kombinationen dieser Gruppen, beispielsweise Aminogruppen und Thiolgruppen, Aminogruppen und Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen oder Aminogruppen, Thiolgruppen und Hydroxylgruppen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, zu verwenden.

15

Demnach handelt es sich bei den bevorzugten Verbindungen B) um lineare oder verzweigte Diamine, Triamine, Aminoalkohole mit zwei Aminogruppen und einer Hydroxylgruppe, mit einer Aminogruppe und zwei Hydroxylgruppen, mit einer tertiären Aminogruppe und drei Hydroxylgruppen oder mit einer Aminogruppe
20 und einer Hydroxylgruppe oder Diole, Triole, Tetrole oder Zuckeralkohole, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht von 62 bis 200 Dalton.

Beispiele geeigneter Diamine B) sind Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin oder Hexamethylendiamin.

25

Beispiele geeigneter Triamine B) sind Diethylentriamin oder Ethylenpropylentriamin.

Die Diamine und Triamine B) werden vorzugsweise nicht als die alleinigen
30 Verbindungen B) verwendet, sondern in Kombination mit den Aminoalkoholen und Polyolen B).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit zwei Aminogruppen und einer Hydroxylgruppe sind 2-Hydroxytrimethylendiamin oder 2-Hydroxytetramethylendiamin.

5

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer Aminogruppe und zwei Hydroxylgruppen sind Diethanolamin oder Dipropanolamin.

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer tertiären Aminogruppe und drei Hydroxylgruppen sind Triethanolamin oder Tripropanolamin.

10

Beispiele geeigneter Aminoalkohole B) mit einer Aminogruppe und einer Hydroxylgruppe sind Ethanolamin oder Propanolamin.

15 Beispiele geeigneter unverzweigter Diole B) sind niedermolekulare Diole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Dibutylenglykol.

20 Beispiel geeigneter oligomerer oder polymerer Diole B) sind Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly(co-ethylen-co-propylenglykol) oder Tetrahydrofuran eines zahlenmittleren Molekulargewichts von mehr als 500 Dalton, insbesondere solche mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, die auch als Polyetherdiole bezeichnet werden.

25

Weitere Beispiele geeigneter oligomerer oder polymerer Diole B) sind lineare aliphatische Polyesterpolyole.

Bekanntermaßen sind lineare aliphatische Polyesterpolyole B) erhältlich durch
30 Umsetzung von linearen aliphatischen Dicarbonsäuren sowie gegebenenfalls Tri- oder Tetracarbonsäuren und Monocarbonsäuren in untergeordneten Mengen oder

der veresterungsfähigen Derivate dieser Carbonsäuren, wie die Anhydride – sofern existent – oder die Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester, mit Diolen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die einerseits kein Gelieren der Polyester (Tri- oder 5 Tetracarbonsäuren) bewirken und andererseits die Polykondensation nicht zu früh abbrechen (Monocarbonsäuren).

Beispiele geeigneter linearer aliphatischer Dicarbonsäuren sind 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Malonsäure, 10 Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure.

Beispiele geeigneter Tricarbonsäuren oder Tetracarbonsäuren sind 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure oder 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure.

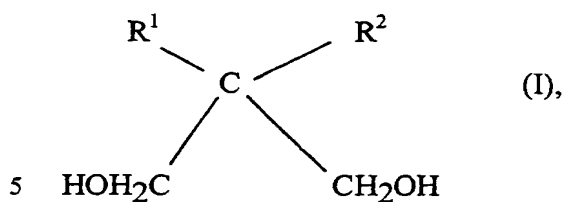
15

Beispiele geeigneter Monocarbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure.

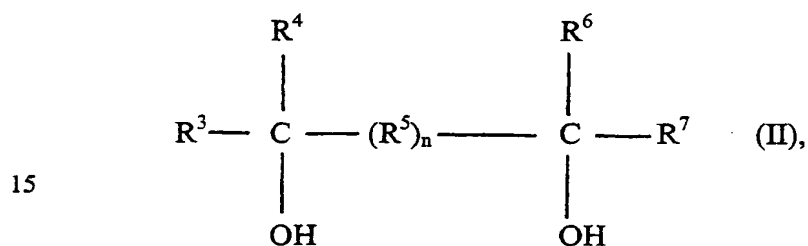
Beispiele geeigneter linearer aliphatischer Diole für die Herstellung der linearen 20 Polyesterdiole B) sind die vorstehend beschriebenen Diole B).

Beispiele geeigneter verzweigter aliphatischer Diole für die Herstellung der linearen Polyesterdiole B) sind Neopentylglykol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole oder Diole der Formel I oder II:

25



in der R^1 und R^2 jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R^1 und/oder R^2 nicht Methyl sein darf;



in der R^3 , R^4 , R^6 und R^7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest stehen und R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole I der allgemeinen Formel I sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder R^1 oder R^2 oder R^1 und R^2 nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3.

Als Diole II der allgemeinen Formel II können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5 oder 2,4-Dimethylpentandiol-2,4 eingesetzt werden.

- 5 Die verzweigten aliphatischen Diole können auch als solche als Diole B) verwendet werden. In beiden Anwendungszwecken werden sie vorteilhafterweise nicht als die alleinigen Diole, sondern im Gemisch mit linearen aliphatischen Verbindungen B) verwendet. Bevorzugt liegen dann letztere im Überschuß, d. h. zu mehr als 50 Mol-% in dem Gemisch aus Verbindungen B) vor.

10

- Die Herstellung der linearen aliphatischen Polyesterdiole B) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polyesterchemie vorzugsweise in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel. Als Schleppmittel
15 werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

- Weitere Beispiele geeigneter oligomere oder polymerer linearer aliphatischer
20 Polyesterdiole B) sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel -
 $(-\text{CO}-(\text{CHR}^8)_m-\text{CH}_2-\text{O}-)$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^8 = Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.
25 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole B) dieser Art wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R⁸-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan
5 gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

10

Beispiele für gut geeignete lineare aliphatische Polyesterdiole B) der vorstehend beschriebenen Art sind die Polycaprolactondiole, die unter der Marke CAPA® der Firma Solvay Interlox vertrieben werden.

15 Beispiele geeigneter Triole B) sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter Tetrole B) sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

20 Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole B) sind Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

All die vorstehend beschriebenen Verbindungen B) können, wie vorstehend bereits erwähnt, für die Herstellung der oligomeren und polymeren Diisocyanate
25 A) verwendet werden.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Verbindungen A) und die Verbindungen B) so auszuwählen, daß erfindungsgemäße Polyurethane resultieren, deren Weichphase eine Glasübergangstemperatur T_g <25°C aufweist.

30

Das dritte erfindungswesentliche Ausgangsprodukt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane ist mindestens eine olefinisch ungesättigte Verbindung C) mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.

- 5 Zwar können erfindungsgemäß auch aromatische Verbindungen, die mindestens eine Gruppe mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise Styrolerivate, als Verbindungen C) angewandt werden; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Verbindungen C) keine aromatischen Gruppen enthalten.

10

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere die Hydroxylgruppe.

- Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)acrylat-,
15 Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat-, Acrylat- und/oder Allylgruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

- Die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung C) enthält eine olefinisch
20 ungesättigte Doppelbindung oder zwei oder drei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. In speziellen Fällen kann sie auch mehr als drei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Erfindungsgemäß von Vorteil ist eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung.

- 25 Beispiele gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Verbindungen C) sind demnach übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie

- Allylalkohol;

30

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; oder
 - Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.
- 15 Die erfindungsgemäßen Polyurethane werden vorteilhafterweise hergestellt, indem man
- (1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung C) im Molverhältnis A) : C) = 1 : 1 zu einem eine Isocyanatgruppe und eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Addukt A/C) umsetzt, wonach man
 - (2) das Addukt A/C) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis A/C) : B) = x : 1, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu den erfindungsgemäßen Polyurethanen umsetzt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Variante werden die erfindungsgemäßen Polyurethane hergestellt, indem man

(1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis $A) : B) = x : 1$, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu dem Addukt A/B) mit x Isocyanatgruppen umgesetzt, wonach man

(2) das Addukt A/B) mit mindestens einer Verbindung C) in einem Molverhältnis $C) : A/B) = x : 1$, worin x die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem Addukt A/B) bedeutet, zu den aliphatischen Polyurethanen umsetzt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn x eine Zahl, insbesondere eine ganze Zahl, von 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 und 3 und insbesondere 2 ist.

15

Methodisch gesehen weisen die Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern erfolgen nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen Isocyanatchemie. Vorzugsweise werden die Umsetzungen unter Inertgas durchgeführt, wobei Temperaturen von 20 bis 120, vorzugsweise 30 bis 100, 20 bevorzugt 40 bis 80 und insbesondere 50 bis 70°C angewandt werden. Im allgemein empfiehlt es sich, die Umsetzungen in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch durchzuführen, das nicht isocyanatreaktiv ist. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ketone oder Ester wie Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Ethoxyethylpropionat. Des weiteren ist es von Vorteil, 25 übliche und bekannte Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat in wirksamen Mengen zu verwenden. Das resultierende erfindungsgemäße Polyurethan kann durch Eindampfen der Lösung und/oder durch Aus- und/oder Umkristallisieren isoliert und gereinigt werden.

30 Das erfindungsgemäße Polyurethan kann als Pulverlack oder zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines erfindungsgemäßen Polyurethans sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit
5 aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich breit variiert werden, was ein ganz wesentlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den
10 Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zu Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die
15 thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur T_g von über 40°C aufweisen, wie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder
20 Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle
(Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte
25 Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.

Beispiele besonders gut geeigneter Oligomere oder Polymere, die als weitere Bestandteile in den erfindungsgemäßen Pulverlacken verwendet werden können,
30 sind die vernetzbaren Copolymerisate, wie sie in den europäischen

Patentschriften EP-A-0 650 985, EP-A-0 650 978 oder EP-A-0 650 979 beschrieben werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche
5 Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung
härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder
10 Hydroxylgruppen enthaltende hyperververzweigte Verbindungen oder Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate oder (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;
- sonstige Vernetzungsmittel wie Aminoplastharze, Anhydridgruppen
15 enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie
20 Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;
- 25 - UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- 30 - Radikalfänger;

- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;
- 10 - Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische
- 15 Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder
- 20 Phosphinoxide;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- 25 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 30 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpp

Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;

- Flammschutzmittel;
- 5
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
-
- elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen;
- 10
-
- Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen;
- 15
-
- 20
-
- anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder
- 25
-
- 30

- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksame Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßigem Polyurethan liegen können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, sowie gegebenenfalls Sichten des resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

- 5 Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung
10 und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

- Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation
15 von Spritzlacken angewandt werden.

- Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250µm,
20 resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

- Auch die Härtung der applizierten Pulverlacksschichten weist keine methodischen
25 Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

- So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahes IR-Licht (NIR)
30 oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind

üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

- 5 Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

- Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel.
- 15 Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung, der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die
- 20 Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder Wicklungen von elektrischen Motoren.

- Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders
- 25 geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

- Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch
- 30 gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die

Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem Füller beschichtet sein.

- Mit dem erfindungsgemäße Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.
- 15 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.
- 20 Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar.
- 25 Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffeile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange
- 30 Gebrauchsdauer auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

Beispiele

Beispiele 1 bis 16

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 wurde zunächst ein Addukt aus Hexamethylendiisocyanat und Hydroxyethylacrylat (Molverhältnis 1 : 1) nach der folgenden Vorschrift hergestellt:

10

1680 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat und 0,84 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat (500 ppm, bezogen auf Hexamethylendiisocyanat) wurden unter Stickstoff in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 30 Minuten 116
15 Gewichtsteile Hydroxyethylacrylat zugetropft. Hiernach ließ man die resultierende Reaktionsmischung während 60 Minuten bei 60°C nachreagieren. Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch Destillation am Dünnschichtverdampfer bei 165 °C (Öltemperatur) und unter einem Druck von 2,5 mbar von monomerem Hexamethylendiisocyanat befreit. Das resultierende
20 Addukt war ein viskoses Öl, das bei Raumtemperatur langsam kristallisierte. Sein Restmonomerengehalt lag unter 0,2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

25

0,1 Mol einer Verbindung B) (vgl. Tabelle 1) wurden in 250 ml Methylethylketon gelöst. Zu der resultierenden Lösung wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten äquimolaren Mengen des vorstehend beschriebenen Adduktes hinzugegeben. Anschließend wurden 500 ppm, bezogen auf das Addukt, an Dibutylzinndilaurat
30 zugegeben, und die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt. Sie wurde noch während zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, hiernach

abgekühlt und während zwölf Stunden in einem Kühlschrank bei 3 °C gehalten. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, zweimal mit jeweils 50 ml Methylethylketon gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 finden sich in der Tabelle 1.

5

Tabelle 1: Ausgangsprodukte und deren Molverhältnisse sowie die Schmelzintervalle oder Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane

10

Beispiel Nr.	Verbindung B) (°C)	Molverhältnis	Schmelzpunkt
		Schmelzintervall/ B) : Addukt A/C)	
<hr/>			
1	Ethylenglykol	1 : 2	124
2	1,2-Propandiol	1 : 2	91
3	1,3-Propandiol	1 : 2	118
4	1,3-Butandiol	1 : 2	97 bis 100
5	1,4-Butandiol	1 : 2	135
6	1,5-Pentandiol	1 : 2	125
7	1,6-Hexandiol	1 : 2	128
8	CAPA® 200	1 : 2	115

30

9	CAPA® 212	1 : 2	125 bis 128	
10	CAPA® 222	1 : 2	119 bis 122	
5				
11	Ethanolamin	1 : 2	128 bis 130	
12	1,4-Cyclohexandiol	1 : 2	105 bis 108	
10	13	Glycerin	1 : 3	105 bis 107
14	Mannit	1 : 6	105 bis 108	
15	15	Trimethylolethan	1 : 3	117 bis 118
16	Wasser	1 : 3	120 bis 125	

CAPA® = Polycaprolactondiole der Firma Solvay Interlox

20 Die erfindungsgemäßen Polyurethane 1 bis 16 waren hervorragend für die Herstellung von Pulverlacken geeignet.

Beispiele 17 bis 21

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21 wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

30 0,1 Mol mindestens einer Verbindung B) (vgl. Tabelle 2) wurden in 250 ml Methyläthylketon gelöst. Zu der Lösung wurden, bezogen auf die Menge an

Hexamethylen-diisocyanat, 500 ppm Dibutylzinndilaurat zugegeben, wonach die resultierende Mischung auf 70°C erwärmt wurde. Anschließend wurde die in der Tabelle 2 aufgeführte äquimolare Menge an Hexamethylen-diisocyanat innerhalb von 10 Minuten zugegeben, wonach die resultierende Reaktionsmischung während einer Stunde bei 70°C gerührt wurde. Hiernach wurde während zehn Minuten die in der Tabelle 2 angegebene äquimolare Menge Hydroxyethylacrylat zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde nochmals während einer Stunde bei 70°C gerührt, wonach man sie abkühlen ließ und sie während zwölf Stunden in einem Kühlschrank bei 3°C hielt. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, zweimal mit jeweils 50 ml Methylethylketon gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ausgangsprodukte, deren Molverhältnisse und die Schmelzintervalle bzw. Schmelzpunkte.

15

Tabelle 2: Ausgangsprodukte und deren Molverhältnisse sowie die Schmelzintervalle oder Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polyurethane

20	Beispiel Nr.	Verbindungen B)	Molverhältnis B) : C) : A)	Schmelzintervall/ Schmelzpunkt (°C)
	17	1,4-Butandiol	1 : 2 : 2	161
25	18	CAPA® 222	1 : 2 : 2	120 bis 122
	19	CAPA® 212 Ethylenglykol	(0,2 : 0,8) : 2 : 2	102
30	20	Ethylenglykol	1 : 0,5 : 1,5	145 bis 150

21	1,4-Cyclohexandiol	1 : 2 : 2	180 bis 185
----	--------------------	-----------	-------------

5 A) = Hexamethylendiisocyanat;

C) = Hydroxyethylacrylat;

CAPA® = Polycaprolactondiole der Firma Solvay Interlox;

Die erfindungsgemäßen Polyurethane 17 bis 21 waren hervorragend für die
10 Herstellung von Pulverlacken geeignet.

5 Patentansprüche

1. Polymerisierbares olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltendes festes aliphatisches Polyurethan mit einem sehr engen Schmelzintervall im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, herstellbar aus
 - A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat,
 - B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und/oder Wasser und
 - C) mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe.
2. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Schmelzintervall von 0,5 bis 10°C, insbesondere 1 bis 6°C, aufweist.
3. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen scharfen Schmelzpunkt aufweist.
4. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein sehr enges Schmelzintervall oder einen scharfen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 60 bis 185°C aufweist.

5. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es terminale und/oder laterale, insbesondere terminale, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.
- 5 6. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in (Meth)acrylat-, Vinylether-, Vinylester-, Allyl-, Allylether- und/oder Allylestergruppen, bevorzugt Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, enthalten sind.
- 10 7. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare aliphatische Diisocyanat A) ein monomeres Diisocyanat und/oder eine oligomeres oder polymeres Diisocyanat, herstellbar aus
- 15 A) mindestens einem linearen aliphatischen Diisocyanat und
- B) mindestens einer aliphatischen Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen,
- 20 darstellt.
8. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen um Aminogruppen, Thiolgruppen und/oder Hydroxylgruppen, bevorzugt Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, handelt.
- 25 9. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Verbindung B) linear ist.
- 30

10. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 9, daß die lineare aliphatische Verbindung B) ein Diamin, Triamin, Aminoalkohol mit mindestens einer Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe, Diol, Triol, Tetrol und/oder Zuckeralkohol ist.
- 5
11. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als lineare aliphatische Verbindung B) ein niedermolekulares Diol, Triol oder ein Tetrol oder einen Zuckeralkohol mit einem Molekulargewicht von 62 bis 200 Dalton und/oder ein lineares
- 10 aliphatisches oligomeres und/oder polymeres Polyesterdiol und/oder Polyetherdiol verwendet.
12. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 15
- (1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung C) im Molverhältnis $A) : C) = 1 : 1$ zu einem eine Isocyanatgruppe und eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Addukt A/C) umsetzt, wonach man
- 20
- (2) das Addukt A/C) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis $A/C) : B) = x : 1$, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung B) bedeutet, zu dem aliphatischen Polyurethan umsetzt.
- 25
13. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 30
- (1) mindestens ein Diisocyanat A) mit mindestens einer Verbindung B) in einem Molverhältnis $A) : B) = x : 1$, worin x die Anzahl der isocyanatreaktiven Gruppen in der mindestens einen Verbindung

B) bedeutet, zu dem Addukt A/B) mit x Isocyanatgruppen umgesetzt, wonach man

5 (2) das Addukt A/B) mit mindestens einer Verbindung C) in einem Molverhältnis $C) : A/B) = x : 1$, worin x die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem Addukt A/B) bedeutet, zu dem aliphatischen Polyurethan umgesetzt.

10 14. Das aliphatische Polyurethan nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß x eine Zahl, insbesondere eine ganze Zahl, von 2 bis 6 bedeutet.

15 15. Das aliphatische Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß seine Weichphase eine Glasübergangstemperatur $T_g < 25^\circ\text{C}$ hat.

16. Verwendung des aliphatischen Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Pulverlack oder zur Herstellung von Pulverlacken.

20 17. Thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härthbarer Pulverlack, der mindestens ein aliphatisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 enthält oder hieraus besteht.

25 18. Der Pulverlack nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß er noch Oligomere und/oder Polymere enthält, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härthbar sind und eine Glasübergangstemperatur T_g von über 40°C aufweisen.

30 19. Der Pulverlack nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß er noch lackübliche Additive enthält.

20. Der Pulverlack nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er als Pulverslurry-Lack vorliegt.
21. Beschichtung, herstellbar aus einem Pulverlack gemäß einem der Ansprüche 17 bis 20.
22. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, enthaltend mindestens eine Beschichtung gemäß Anspruch 20.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nat. application No.

PCT/EP/96/09627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 14254 A (DSM) 25 March 1999 (1999-03-25) page 3, line 14 -page 7, line 5 page 17, line 20 -page 18, line 5; claims 1,4-8	1-9,11
A	EP 0 924 234 A (MORTON INTERNATIONAL) 23 June 1999 (1999-06-23) page 2, line 22 -page 5, line 47; claim 3	1
A	GB 2 290 793 A (CRAY VALLEY) 10 January 1996 (1996-01-10) page 2, line 13 -page 6, line 9; claims 1,2	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No

EP 00/09627

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 410 242 A (BAYER) 30 January 1991 (1991-01-30) cited in the application page 2, line 18 -page 3, line 14; claim 1; examples</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ /09627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9914254 A	25-03-1999	NL 1007052 C AU 2247199 A CN 1270605 T EP 1023353 A NO 20001380 A	18-03-1999 05-04-1999 18-10-2000 02-08-2000 05-05-2000
EP 924234 A	23-06-1999	US 6028212 A NO 985871 A	22-02-2000 17-06-1999
GB 2290793 A	10-01-1996	AT 170882 T DE 69504696 D DE 69504696 T DK 783534 T WO 9535332 A EP 0783534 A ES 2122644 T JP 10501837 T	15-09-1998 15-10-1998 29-04-1999 07-06-1999 28-12-1995 16-07-1997 16-12-1998 17-02-1998
EP 410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A CA 2020693 A DE 59002375 D ES 2058696 T JP 2888942 B JP 3059019 A US 5068305 A	31-01-1991 27-01-1991 23-09-1993 01-11-1994 10-05-1999 14-03-1991 26-11-1991



1

2

3

4

5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT 00/09627

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/67 C09D175/16 C08G18/73

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 14254 A (DSM) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 3, Zeile 14 -Seite 7, Zeile 5 Seite 17, Zeile 20 -Seite 18, Zeile 5; Ansprüche 1,4-8	1-9, 11
A	EP 0 924 234 A (MORTON INTERNATIONAL) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Seite 2, Zeile 22 -Seite 5, Zeile 47; Anspruch 3	1
A	GB 2 290 793 A (CRAY VALLEY) 10. Januar 1996 (1996-01-10) Seite 2, Zeile 13 -Seite 6, Zeile 9; Ansprüche 1,2	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 410 242 A (BAYER) 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 14; Anspruch 1; Beispiele -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Intern. Anzeichen
PCT/00/09627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9914254 A	25-03-1999	NL 1007052 C AU 2247199 A CN 1270605 T EP 1023353 A NO 20001380 A	18-03-1999 05-04-1999 18-10-2000 02-08-2000 05-05-2000
EP 924234 A	23-06-1999	US 6028212 A NO 985871 A	22-02-2000 17-06-1999
GB 2290793 A	10-01-1996	AT 170882 T DE 69504696 D DE 69504696 T DK 783534 T WO 9535332 A EP 0783534 A ES 2122644 T JP 10501837 T	15-09-1998 15-10-1998 29-04-1999 07-06-1999 28-12-1995 16-07-1997 16-12-1998 17-02-1998
EP 410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A CA 2020693 A DE 59002375 D ES 2058696 T JP 2888942 B JP 3059019 A US 5068305 A	31-01-1991 27-01-1991 23-09-1993 01-11-1994 10-05-1999 14-03-1991 26-11-1991



1

2